

JP10067554/PN

\_SEA JP10067554/PN\_  
L20 1 JP10067554/PN  
(JP10067554/PN)

\_FSE  
\*\*\* ITERATION 1 \*\*\*

\_SET SMARTSELECT ON  
SET COMMAND COMPLETED

\_SET HIGHLIGHTING OFF  
SET COMMAND COMPLETED

\_SEL L20 1- PN,APPS  
L21 SEL L20 1- PN APPS : 2 TERMS

\_SEA L21  
L22 1 L21

\_DEL L22- Y  
\_FSORT L20  
L22 1 FSO L20

0 Multi-record Families  
1 Individual Record Answer 1  
0 Non-patent Records

\_SET SMARTSELECT OFF  
SET COMMAND COMPLETED

\_SET HIGHLIGHTING DEF  
SET COMMAND COMPLETED

=> \_\_\_D BIB ABS 1-

YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N):\_\_\_Y

L22 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD  
AN 1998-225087 [20] WPIDS  
DNC C98-070696  
TI Corrosion resistant ceramic member used in e.g discharge tube - has  
chromium, nickel and cobalt with elements selected from specified group in  
its boundary crystal phase.  
DC L02  
PA (KYOC) KYOCERA CORP  
CYC 1  
PI JP 10067554 A 980310 (9820)\* 7 pp <--  
ADT JP 10067554 A JP 96-227041 960828  
PRAI JP 96-227041 960828  
AN 1998-225087 [20] WPIDS  
AB JP10067554 A UPAB: 19980520

The ceramic member comprises halogen group corrosion gas with any one of  
IIa, IIIa, IIIb group elements in its main crystal phase. The boundary  
crystal phase comprises chromium, cobalt and nickel with any one of IIa,  
IIIa, IIIb group elements.

USE - In metal halide lamp, semiconductor and liquid crystal  
manufacture, plasma processor, clamping member for wafer fixation, etc..

. ADVANTAGE - Improves yield in semiconductor manufacturing process.  
Improves corrosion resistance of ceramic member. Avoids contaminants  
generation during threshing process.  
Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67554

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 4 B 35/00

識別記号

片内整理番号

F I

C 0 4 B 35/00

技術表示箇所

H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-227041

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月28日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 伊東 裕見子

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 会田 比呂史

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 耐食性セラミック部材

(57) 【要約】

【課題】 アルミナ、AlNの焼結体は、耐食性部材としてあらゆる形状品に適用できるが、高温でプラズマと接すると腐食が徐々に進行して、しまいには焼結体の表面からアルミナやAlNの結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクル発生の原因になるという問題があった。

【解決手段】 ハロゲン系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される部位を、周期律表第2a、3a、3b族元素のうちの少なくとも1種を含む化合物からなる主結晶相と、周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物からなる粒界相を具備するセラミック焼結体により構成しする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲン系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される部位を、周期律表第2 a、3 a、3 b族元素のうちの少なくとも1種を含む化合物からなる主結晶相と、周期律表第2 a、3 a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物からなる粒界相を具備するセラミック焼結体により構成したことを特徴とする耐食性セラミック部材。

【請求項2】前記主結晶相が、少なくとも周期律表第2 a、3 a族元素を主たる構成元素として含有することを特徴とする請求項1記載の耐食性セラミック部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系腐食性ガスおよびそのプラズマに対して高い耐食性を有する、プラズマ処理装置や半導体・液晶製造用プラズマ装置内の内壁材や治具等、放電管、メタルハライドランプの放電壁等として使用される耐食性セラミック部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造におけるドライプロセスやプラズマコーティング、放電管、メタルハライドランプなど、プラズマの利用は近年急速に進んでいる。半導体の製造時におけるプラズマプロセスでは、特にデポジション、エッチング、クリーニング用として、反応性の高いフッ素系、塩素系等のハロゲン系腐食ガスが多用されている。

【0003】これら腐食性ガス及びプラズマに接触する部材には、高い耐食性が要求される。従来より、被処理物以外でこれらの腐食性ガス及びプラズマに接触する部材は、一般にガラスや石英などのSiO<sub>2</sub>を主成分とする材料やステンレス、モネル等の耐食性金属が利用されている。

【0004】また、半導体製造時において、半導体を支持固定するサセプタ材としてアルミナ焼結体、サファイア、AlN焼結体又は、これらをCVD法等により表面被覆したものが耐食性に優れるとして使用されている。また、グラファイトや窒化硼素を被覆したヒータ等も使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来から用いられているガラスや石英ではプラズマ中の耐食性が不十分で消耗が激しく、特にフッ素や塩素プラズマに接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が必要とされる部材では、表面が次第に白く曇って透光性が低下する等の問題が生じていた。

【0006】また、ステンレスなどの金属を使用した部材でも耐食性が不十分のため、腐食によってパーティクルが発生し、特に半導体製造においては不良品発生の原因となる。さらに、窒化硼素はハロゲン系ガスと反応し

2

てガス化し、コンタミネーションの原因となっていた。

【0007】特に、アルミナ、AlNの焼結体は、あらゆる形状品に適用できることからその有用性が高い。アルミナ、AlN自体は、SiO<sub>2</sub>系材料や金属に比較してハロゲン系ガスに対して耐食性に優れるものの、高温でプラズマと接すると腐食が徐々に進行して、しまいには焼結体の表面からアルミナやAlNの結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクル発生の原因になるという問題が生じている。

【0008】また、MgOやY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>等の周期律表第2 a、3 a族含有酸化物を主結晶相とする焼結体は、単味では優れた耐食性を有するが、焼結体においては、プラズマによってその粒界が選択的にエッチングされてしまい、焼結体表面が荒れやすくなるという問題があった。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ハロゲン系腐食ガス及びプラズマに対する耐食性を具備するセラミック焼結体の具体的な構成について検討を重ねた結果、特に焼結体材料の場合には、主結晶粒子に比較して粒界相が腐食され易いことから、主結晶粒子自体の耐食性が良好であっても、粒界相腐食の進行によって焼結体表面の主結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクルの発生、さらには材料自体の耐食性低下を引き起こすことがわかった。

【0010】そこで、本発明者らは、粒界相の耐食性を高めるための方法について検討を重ねた結果、粒界相を周期律表第2 a、3 a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物により構成することによって、粒界相の腐食の進行を抑制し、粒界相の腐食による結晶子の脱粒、それに起因するパーティクルの発生の防止、及び材料自体の耐食性を向上することが可能となることを知見し、本発明に至った。

【0011】即ち、本発明の耐食性セラミック部材は、ハロゲン系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される部位を、周期律表第2 a、3 a、3 b族元素のうちの少なくとも1種を含む化合物からなる主結晶相と、周期律表第2 a、3 a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物からなる粒界相を具備するセラミック焼結体により構成したことを特徴とするもので、特に、前記主結晶相が、少なくとも周期律表第2 a、3 a族元素を主たる構成元素として含有することにより、さらに耐食性の向上を図ることができる。

【0012】本発明の耐食性セラミック部材は、上記の知見に基づき完成されたものであり、ハロゲン系腐食ガスあるいはそのプラズマに曝されるべき、焼結体材料からなる耐食性部材において、粒界相を、母材よりも若干耐食性に優れる周期律表2 a族、3 a族元素及びCr、Co、Niのうち少なくともいずれか一種の化合物により形成することを特徴とし、それにより焼結体材料の

10

20

30

40

50

3

粒界腐食の進行、パーティクルの発生を抑制し、焼結体材料自体の耐食性向上を図る事が出来る。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の耐食性セラミック部材は、ハロゲン系の腐食ガスあるいはそのプラズマに曝される部材であり、ハロゲン系腐食ガスとしては、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{HF}$ 等のフッ素系ガス、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{BCl}_3$ 等の塩素系ガス、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{BBR}_3$ 等の臭素系ガス、 $\text{HI}$ 等のヨウ素系ガス等であり、これらのガスが導入された雰囲気

にマイクロ波や高周波を導入したりあるいはガスの解離電圧以上の電位差を加えることによりこれらのガスがプラズマ化される。

【0014】本発明によれば、このようなハロゲン系腐食ガスあるいはそのプラズマに曝される耐食性セラミック部材として、周期律表第2a、3a、3b族元素のうちの少なくとも1種を含む化合物を主結晶相とするセラミック焼結体により構成する。

【0015】具体的な化合物としては、 $\text{MgO}$ 焼結体、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼結体、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 等のスピネル焼結体、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ などのYAG型焼結体、 $\text{AlN}$ 焼結体、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ などのシリケート焼結体などが挙げられる。これらの中でも周期律表第2a、3a族元素を含む化合物を主とする焼結体が望ましい。

【0016】本発明によれば、上記のセラミック焼結体において、上記主結晶粒子の粒界相を、周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物により形成する。セラミック焼結体の粒界は、一般に粒子と比較して高蒸気圧、易腐食性であり、この性質により粒界の化学的エッチングやサーマルエッチングが可能となる。その為、腐食雰囲気等に曝された場合、主結晶粒子よりも粒界の腐食進行が早く、脱粒やパーティクル発生の原因となる。そこで、粒界相を耐食性が主結晶粒子と同等、好ましくは主結晶粒子よりも優れた物質で形成して強化することにより、粒界相の腐食の進行を抑制し、粒界相の腐食による結晶子の脱粒・パーティクルの発生を防止する事が可能となる。

【0017】このセラミック焼結体の粒界を構成する周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物は、結晶質、ガラス質のいずれでもよいが、耐食性の点からは結晶相を含むことが望ましい。

【0018】このような耐食性焼結体を作製するには、主結晶粒子を構成する周期律表第2a、3a、3b族元素のうちの少なくとも1種を含む化合物組成に加え、いわゆる添加物として周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物を添加するか、または主結晶粒子を構成する化合物と反

4

応して粒界に周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする化合物が生成されるような添加物を選択する。この添加物は、望ましくは焼結体を作製する上で焼結助剤として作用する組み合わせが望ましい。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系に対しては、 $\text{MgO}$ 等を添加すると粒界は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ が生成され、 $\text{AlN}$ 系に対しては $\text{Y}_2\text{O}_3$ などを添加すると粒界はYAG（ガーネット）型化合物、YAP（ペロプスカイト）型化合物、YAM（メリライト）型化合物が生成される。具体的な組み合わせについては後述する実施例にて記載される通りである。

【0019】焼結体は、上記各種の組み合わせにより組成物からなる粉末を成形し、焼成した焼結体、反応焼結体、或いは周知のゾルゲル法で液相を塗布し焼成した膜であっても良い。

【0020】より具体的には、出発原料として、周期律表第3a族元素、第2a族元素および第3b族元素の金属粉末、あるいは酸化物、炭化物、窒化物、炭酸塩、酢酸塩などの化合物粉末からなる主成分に対して、周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種を主体とする酸化物、窒化物、炭化物、炭酸塩、酢酸塩などを用いて、上記のような組み合わせで調合された混合粉末、または前記出発原料を所定比率で混合したのちに仮焼処理し粉碎して作製した複合化合物粉末、反応焼結によって焼結体を形成し得る金属粉末と前記化合物或いは複合化合物との混合粉末、加熱処理によってセラミックスに分解する有機系、無機系のセラミックス前駆体等がある。また、必要に応じて上記以外に焼結を促進するための助剤を添加することもできる。

【0021】なお、粒界を構成する周期律表第2a、3a族、Cr、CoおよびNiのうちの少なくとも1種の化合物は、酸化物換算で1～30重量%の割合で添加するのが適当である。

【0022】このような原料組成物を、所望の形状に成形、或いは所定基体に塗布して焼成する。成形方法としては、通常の乾式プレス、静水圧プレス、鋳込み成形、押し出し成形、シート状成形等、目的形状を得るのに適した成形方法を利用出来る。

【0023】成形体は、材料に応じて緻密化に適した雰囲気、圧力、温度で焼成すればよい。必要であれば1000～2000気圧の不活性ガス中で熱処理する熱間静水圧法によって焼結すると、焼結体中の気孔を1体積%以下にまで消失することができ、これにより耐食性を高めることができる。

【0024】また、焼成後の焼結体表面に荒れ等が発生する場合には、焼結体の少なくともガスまたはプラズマに接触する表面を周知の研磨処理によって表面粗さ1μm以下まで鏡面研磨処理することで耐食性を高めることができる。

【0025】

## 【実施例】

## 実施例 1

表1に示すような種々の化合物からなる焼結体試料を作成した。これらの試料は、母相となる化合物の高純度粉末（99.9%以上）に焼結助剤として2a族、3a族元素及びCr、Co、Niのうちいずれかの酸化物を加えて混合し、プレス成形した後、1500～1900℃で焼成した相対密度98%以上の焼結体である。また、比較例として、SiO<sub>2</sub> またはTiO<sub>2</sub> を助剤として加えた試料、助剤を添加せず高純度粉末を焼成した試料を準備した。また、試料のプラズマ照射面はあらかじめ鏡面処理を施し表面粗さ1μm以下とした。

\*

\*【0026】この試料をリアクティブイオンエッチング装置内に設置して、この装置内にSF<sub>6</sub>ガスを導入して装置内圧力を10Paに保持した。そして、13.56MHz、1kWの高周波を導入してプラズマを発生させ、試料をプラズマに接触させた。なお、試料温度は室温（25℃）に設定した。上記の条件下で、3時間エッチング処理を行った後の表面状態を目視及び光学顕微鏡で観察し、その結果を表1に示した。なお粒界相の成分についてはX線マイクロアナライザーによって同定した。

【0027】

【表1】

試料 No.	主成分 主結晶相	添加助剤 (重量%)	焼成温度 (℃)	粒界相	表面状態	エッチングレート (Å/min)	評価
* 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1700	—	粒界腐食	60	×
* 2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> 3	1600	SiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脱粒	91	×
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO 3	1600	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	53	○
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO 3	1600	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	47	◎
* 5	MgO	—	1600	—	粒界腐食	11	×
* 6	MgO	TiO <sub>2</sub> 2	1600	TiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	17	×
7	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	変化なし	8	◎
8	MgO	CaO 2	1600	CaO・MgO	変化なし	7	◎
9	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	変化なし	8	◎
10	MgO	NiO 2	1600	NiO・MgO	変化なし	9	◎
11	MgO	CoO 2	1600	CaO・MgO	変化なし	8	◎
* 12	2MgO・SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 2	1300	SiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	46	×
13	2MgO・SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1300	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	やや曇る	32	○
* 14	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	1600	—	粒界腐食	20	×
* 15	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脱粒	38	×
16	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CeO <sub>2</sub> 2	1600	CeO <sub>2</sub>	やや曇る	16	○
17	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO 2	1600	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	15	○
18	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiO 2	1600	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	18	○
* 19	Y <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	—	1800	—	やや曇る	10	○
* 20	Y <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	SiO <sub>2</sub> 1	1800	SiO <sub>2</sub>	脱粒	21	×
21	Y <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	CaO 1	1800	CaO	変化なし	7	◎
22	Y <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	NiO 1	1800	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	12	○
23	Y <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1800	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	やや曇る	13	○
* 24	AlN	SiO <sub>2</sub> 1	1850	SiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	曇る	51	△
25	AlN	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1850	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	やや曇る	40	○

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0028】粒界相として何も添加しない場合、または特定した以外の助剤を加えて粒界を形成した場合は、粒界が局部的にエッチングされ、脱粒が起きているのに対し、周期律表第2a、3a族元素、或いはCr、Co、Niいずれかの化合物を加えて粒界を形成した場合はプラズマ照射後も鏡面状態は変化しないか、若干曇りを生じる程度であり、耐食性の劣るSi化合物の複合材料により母相を形成した試料は、粒子そのものでエッチン

グされて窪みを生じていた。

## 【0029】実施例2

実施例1と同様にして作製した表2の各試料に対して、RIEプラズマエッチング装置内にHClガスを導入し、高周波にてプラズマを発生させ、室温で塩素プラズマ照射テストをおこなった。装置内圧力は10Paに保持し、13.56MHz、1kWの高周波を利用した。評価法は実施例1と同様である。テスト結果を表2に示

す。

\* 【表2】

【0030】

\*

試料 No.	主成分 主結晶相	添加助剤 (重量%)	焼成温度 (℃)	粒界相	表面状態	エッチングレート (Å/min)	評価
*26	MgO	—	1600	—	粒界腐食	9	×
*27	MgO	TiO <sub>2</sub> 2	1600	TiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	11	×
28	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	変化なし	5	◎
*29	2MgO・SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 1	1300	SiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	61	×
30	2MgO・SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1300	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	やや曇る	25	○
31	2MgO・SiO <sub>2</sub>	CoO 1	1300	CoO MgO・SiO <sub>2</sub>	やや曇る	22	○
*32	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> 2	1600	SiO <sub>2</sub>	脱粒	39	×
33	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO 2	1600	MgO	やや曇る	24	○
*34	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	1600	—	脱粒	38	×
*35	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脱粒	41	×
36	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CeO <sub>2</sub> 2	1600	CeO <sub>2</sub>	変化なし	26	◎
37	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiO 2	1600	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	変化なし	20	◎
*38	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	SiO <sub>2</sub> 1	1800	SiO <sub>2</sub>	脱粒	35	×
39	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	CaO 1	1800	CaO	変化なし	22	◎
*40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> 3	1600	SiO <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脱粒	150	×
41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO 3	1600	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	67	○

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0031】塩素プラズマを照射すると、粒界相として何も添加しない場合や特定した以外の助剤を加えて粒界を形成した場合の粒界腐食が、フッ素プラズマの場合よりも顕著で、脱粒・パーティクル発生が起きていた。しかし周期律表第2a族、3a族元素或いはCr、Co、Niいずれかの化合物を添加して粒界相を形成すると、その傾向が抑制され、脱粒は見られなかった。

【0032】実施例3

実施例1と同様にして作製した表3の各試料に対して、

RIEプラズマエッチング装置内にHBrガスを導入し、高周波にてプラズマを発生させ、室温で臭素プラズマ照射テストをおこなった。装置内圧力は10Paに保持し、13.56MHz、1kWの高周波を利用した。評価法は実施例1と同様である。テスト結果を表3に示す。

【0033】

【表3】

試料 No.	主成分 主結晶相	添加助剤 (重量%)	焼成温度 (℃)	粒界相	表面状態	エッチングレート (Å/min)	評価
*42	MgO	—	1600	—	粒界腐食	15	×
*43	MgO	TiO <sub>2</sub> 2	1600	TiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	21	×
44	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	変化なし	8	◎
45	MgO	NiO 2	1600	NiO・MgO	変化なし	7	◎
46	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	変化なし	7	◎
*47	2MgO・SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 1	1300	SiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	51	×
48	2MgO・SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1300	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	やや曇る	26	○
*49	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> 2	1600	SiO <sub>2</sub>	脱粒	38	×
50	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO 2	1600	MgO	やや曇る	21	○
*51	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	1600	—	粒界腐食	29	×
*52	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脱粒	47	×
53	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CeO <sub>2</sub> 2	1600	CeO <sub>2</sub>	やや曇る	23	○
*54	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	SiO <sub>2</sub> 1	1800	SiO <sub>2</sub>	脱粒	41	×
55	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	CaO 1	1800	CaO	変化なし	19	◎
56	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	NiO 1	1800	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	変化なし	17	◎
57	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1800	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	変化なし	16	◎

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0034】臭素プラズマを照射すると、フッ素、塩素の場合と同様に粒界相として何も添加しない場合や特定した以外の助剤を加えて粒界を形成した場合は粒界の腐食が局所的に進行し、脱粒・パーティクル発生が起きていた。しかし周期律表第2a族、3a族元素或いはCr、Co、Niのいずれかの化合物を添加して粒界相を形成すると、上記の粒界の腐食が抑制され、若干の曇りは生じて脱粒は見られなかった。

【0035】実施例4

\*実施例1と同様にして作製した表4の各試料に対して、RIEプラズマエッチング装置内にHIガスを導入し、高周波にてプラズマを発生させ、室温でヨウ素プラズマ照射テストをおこなった。装置内圧力は10Paに保持し、13.56MHz、1kWの高周波を利用した。評価法は実施例1と同様である。テスト結果を表4に示す。

30 【0036】

\* 【表4】

試料 No.	主成分 主結晶相	添加助剤 (重量%)	焼成温度 (℃)	粒界相	表面状態	エッチングレート (Å/min)	評価
*58	MgO	—	1600	—	粒界腐食	16	×
*59	MgO	TiO <sub>2</sub> 2	1600	TiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	19	×
60	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	変化なし	11	◎
61	MgO	NiO 2	1600	NiO・MgO	変化なし	13	◎
*62	2MgO・SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 1	1300	SiO <sub>2</sub> ・MgO	脱粒	73	×
63	2MgO・SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	1300	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・MgO	やや曇る	44	○
*64	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> 2	1600	SiO <sub>2</sub>	脱粒	48	×
65	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO 2	1600	MgO	やや曇る	24	○
*66	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	1600	—	粒界腐食	39	×
*67	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	1600	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脱粒	51	×
68	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CeO <sub>2</sub> 2	1600	CeO <sub>2</sub>	やや曇る	33	○
69	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaO 2	1600	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	やや曇る	38	○

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0037】ヨウ素プラズマを照射すると、他のハロゲンプラズマの場合と同様に粒界相として何も添加しない



11

場合や特定した以外の助剤を加えて粒界を形成した場合は、局所的に粒界の腐食が進行し、脱粒・パーティクル発生が起きていた。しかし、周期律表第2 a 族、3 a 族元素或いはCr、Co、Niいずれかの化合物を添加して粒界相を形成すると、その傾向が抑制され、若干の曇りは生じて脱粒は見られなかった。ただし、Yはヨウ素に対する耐性に乏しく、ヨウ素プラズマに対しては材料の耐食性向上への寄与は認められなかった。

**【0038】**

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の耐食性セラミック部材は、ハロゲン系の腐食性ガス或いはプラズ

12

マに曝される焼結体部材として高い耐食性を有し、且つ粒界相を高耐食性化合物により構成することにより、粒界の腐食を抑制し、脱粒やそれに起因するパーティクルの発生を防止することが可能となる。具体的には、プラズマ処理装置や液晶製造用部材、ウェハ固定用クランプリングやエッチング装置の上部電極周りのシールドリング等の半導体製造装置用部材、一般放電管やハロゲン金属を封入し放電発光させるメタルハライドランプの発光管用部材などの放電容器用部材等に使用することによって部材の長寿命化、特に半導体製造用部材として使用する場合には、半導体の歩留り向上を図ることが出来る。

10